Über intramolekulare Ringschlüsse γ-halogenierter Amine mit endständigem Halogen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde genehmigt von der Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin.

Von

Günther Baumgarten

aus Magdeburg

Tag der Promotion: 1. März 1933

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Dezember 1932

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig

1933

184

Referenten: Professor Dr. Mannich
Professor Dr. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dem Andenken meiner Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533918_0143

Theoretischer Teil.

Die Reaktionsfähigkeit γ-halogenierter Amine ist bisher selten untersucht worden. Luchmann[1]) prüfte das γ-Chlorbutylamin in seinem Verhalten gegenüber alkoholischem Kali, und Mannich und Margotte[2]) beschrieben die Reaktionsfähigkeit des Chlors im 1-Dimethylamino-3-chlorbutan. Während in diesen Verbindungen das Halogen sich sekundär gebunden findet, habe ich es unternommen, das Verhalten verschiedener 1,3-Chlorbasen mit endständigem, also primär gebundenem Halogen näher zu prüfen.

Als Ausgangsmaterial dienten hierzu von Mannich und seinen Schülern dargestellte Alkyl-aminopropanole und -butanole, und zwar solche mit sekundärem und tertiärem Stickstoff, z. B.

$$CH_3NH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2OH$$

und

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2OH$$

Während sich der Ersatz des Hydroxyls durch Chlor bei den tertiären Basen ziemlich glatt mit Thionylchlorid erzielen läßt, gelingt die Einführung des Halogens in die Basen mit sekundärem Stickstoff nur durch mehrstündiges Einwirken von Bromwasserstoff-Eisessig bei Temperaturen zwischen 160 und 165°.

Der Untersuchung wurden die Basen I—VI zugrunde gelegt.

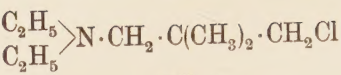
$(CH_3)NH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2Br$ (I)

$(CH_3)NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ (II)

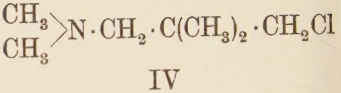
---

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 29, 1431 [1896].

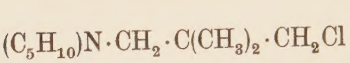
[2]) Dissertation Margotte, Berlin 1930.



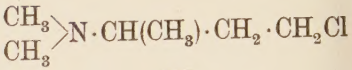
III



IV



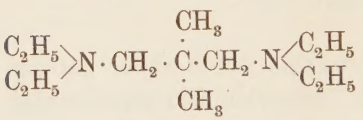
V



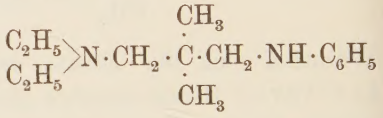
VI

Die zugehörigen Alkoholbasen sind von Mannich und Wieder (I)[3]) und Lesser (III u. V)[4]) beschrieben worden. Die der Basen II und VI wurden nach Angaben von Mannich und Roth[5]) erhalten. Die Chlorbase IV ist bereits von Lesser[6]) dargestellt; die Reindarstellung der Verbindung II gelang nicht. Diese gab sich jedoch in ihren Umsetzungen als solche zu erkennen.

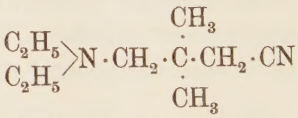
Es wurde nun zunächst die Reaktionsfähigkeit des Chlors am Beispiel der Base III in einigen bekannten Austauschreaktionen geprüft. Dabei zeigte sich, daß das Halogen leicht mit Diäthylamin, Anilin und Cyankali reagiert, wobei in guter Ausbeute das 1,3-Di(-diäthylamino)-2,2-dimethylpropan (VII), dessen symmetrischer Bau ins Auge fällt, ferner das 1-Anilino-2,2-dimethyl-3-diäthylamino-propan (VIII) und das α,α-Dimethyl-β-diäthylamino-buttersäurenitril (IX) entstehen, destillierbare Öle, die z. T. mit Säuren gut kristallisierende Salze geben.



VII



VIII



IX

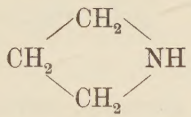
[3]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **65**, 388 [1932].

[4]) Dissertation Lesser, Berlin 1930, S. 27 u. 33.

[5]) Privatmitteilung.

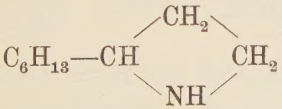
[6]) Dissertation Lesser, Berlin 1930, S. 20.

Interessanter indessen sind die Umwandlungen, die die Basen durch Reaktion mit sich selbst erfahren. Durch innere Alkylierung nämlich vermögen sie sich in zyklische Verbindungen umzulagern, wobei Salze von Homologen des Trimethylenimins (X) entstehen.



X

Derartige heterozyklische Vierringe sind bisher wenig bekannt. Gabriel[7]) vermutete das Trimethylenimin selbst in einer flüchtigen Verbindung, die durch Erhitzen des γ-Brompropylamins mit Alkohol entstand, und Ladenburg[8]) erhielt es in geringer Menge beim Erhitzen des Chlorhydrates des Trimethylendiamins. Homologe dieses Ringes sind verschiedentlich in der Literatur erwähnt; so führt Goldsobel[9]) ein Spaltprodukt der Ketoximstearinsäure an, das nach der Analyse die Formel

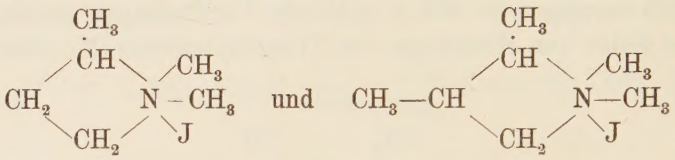


hatte, und Kohn[10]) berichtet über ein N,α-Dimethyl-γ-isopropyl-trimethylenimin, das er durch Bromieren von 2-Methyl-3-methyl-aminohexanol (5) erhielt, ohne dabei auf die Konstitution und Eigenschaften dieser Ringbase näher einzugehen.

Ausführlichere Angaben finden sich dagegen in einer Patentschrift[11]) der Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., in der die Darstellung des α-Methyl-trimethylenimins sowie des α,β-Dimethyl-trimethylenimins aus dem 2-Ketobutanol (4) und dem 2-Keto-3-methyl-butanol (4) beschrieben wird. Durch erschöpfende

[7]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 2676 [1888].
[8]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **23**, 2727 [1890].
[9]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **27**, 3127 [1894].
[10]) Monatshefte f. Chemie **1907**, 423.
[11]) D.R.P. 247 144.

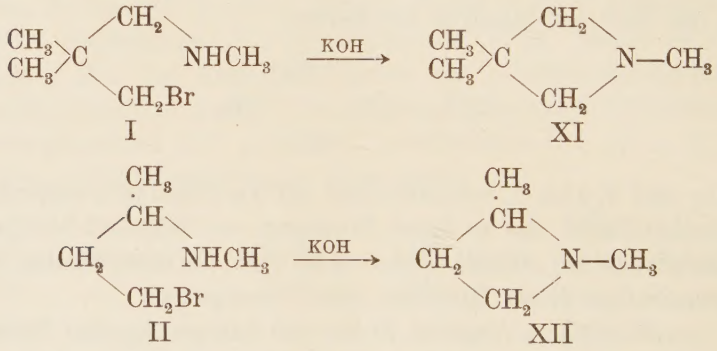
Methylierung mittels Jodmethyl entstehen die entsprechenden quartären Ammoniumjodide,



von denen das erstere auch von mir auf einem anderen Wege erhalten wurde.

Da hiermit die Angaben der Literatur erschöpft sind, wurden nun Bildung und Eigenschaften derartiger Verbindungen näher geprüft.

Die anfangs erwähnten Basen I und II stellen nicht unzersetzt destillierbare Öle dar, die sich beim Erwärmen leicht in die bromwasserstoffsauren Salze zyklischer tertiärer Basen (XI und XII) umlagern lassen:



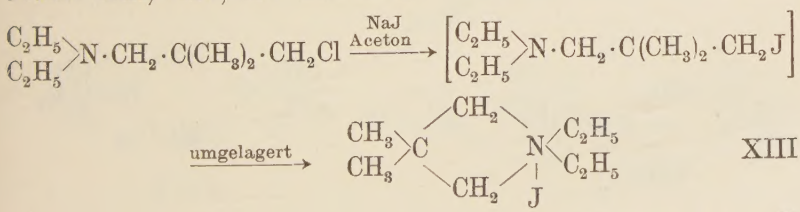
Erwärmt man die Brombase I auf dem Wasserbade, so zeigt sich, daß bei der Umwandlung in das Salz die zyklische Base durch die noch nicht umgelagerte Brombase in konkurrierender Reaktion in Freiheit gesetzt wird. Die zyklische Verbindung destilliert als leicht flüchtige, übelriechende Verbindung aus dem Reaktionsgemisch ab, so daß man in nahezu äquimolekularen Mengen die Base XI im Destillat und das bromwasserstoffsaure Salz der unveränderten Base I im Rückstand erhält. In quantitativer Aus-

beute kommt man zur zyklischen Base, wenn man bei der Umlagerung 1,5 Mol Alkali in konzentrierter Lösung zusetzt. Der niedrige Siedepunkt (73—74° bzw. 64—65°) der freien Basen XI und XII ließ zwar mit größter Wahrscheinlichkeit auf die angegebene Konstitution schließen, doch war immerhin die Entstehung eines 8-Ringes in bimolekularer Reaktion nicht von der Hand zu weisen. Da diese Frage auch für die anderen Verbindungen von grundsätzlicher Bedeutung war, wurde eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt, die ganz eindeutig für die angegebene Formulierung sprach.

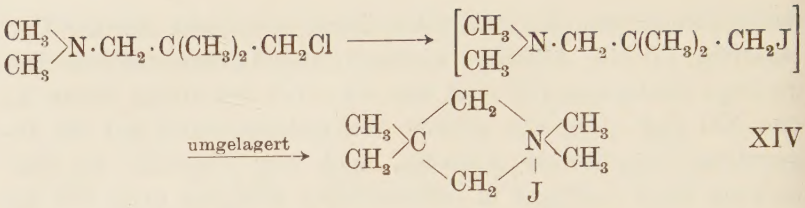
Die eingangs angeführten Verbindungen III, IV, V und VI mit tertiärem Stickstoff zeigen ebenfalls die Tendenz, in zyklische Verbindungen überzugehen, jedoch verläuft die Umwandlung hier langsamer.

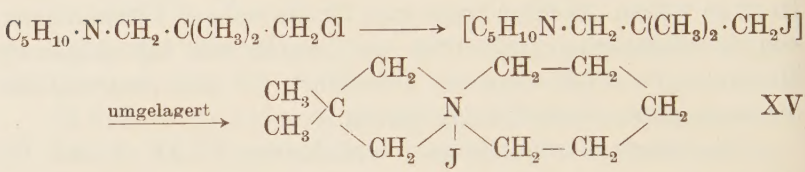
III XIII a

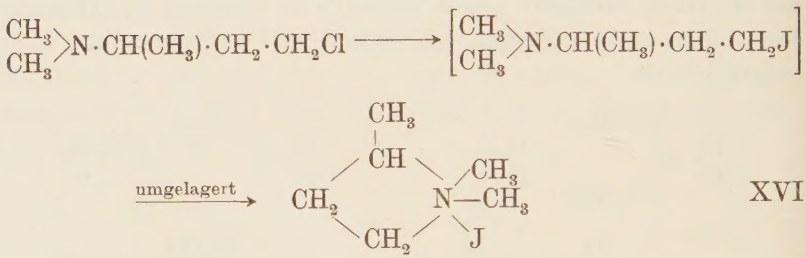
Die azyklischen Basen bilden gut destillierbare, farblose Öle, die kurze Zeit nach der Destillation trübe werden und nach etwa 24 Stunden Kristalle abscheiden. Nach 14tägigem Erwärmen auf 40—50° sind die Basen vollkommen in feste Verbindungen übergeführt, die nun Salze quartärer Verbindungen darstellen. Bedeutend schneller geht der Ringschluß vor sich, wenn man die Chlorbasen mit Natriumjodid in Aceton behandelt. Hier gelingt es nicht, die sicher primär entstehende azyklische Jodbase zu fassen, sondern die Umsetzung liefert gleich die entsprechenden quartären Jodide XIII, XIV, XV und XVI.

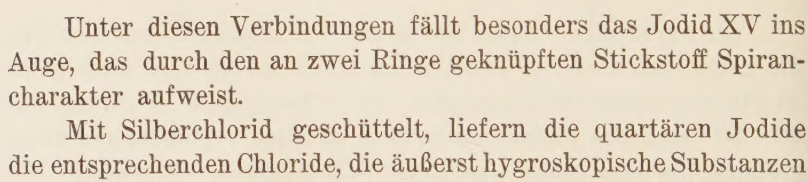


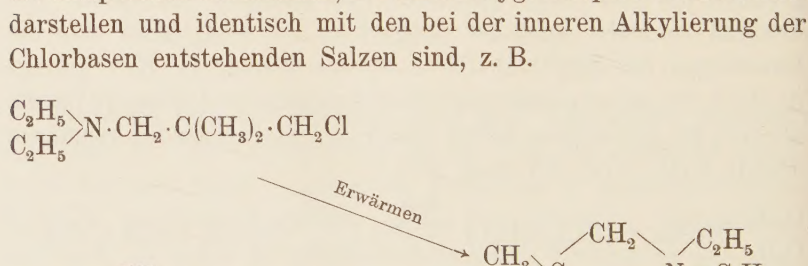
XIII











Unter diesen Verbindungen fällt besonders das Jodid XV ins Auge, das durch den an zwei Ringe geknüpften Stickstoff Spirancharakter aufweist.

Mit Silberchlorid geschüttelt, liefern die quartären Jodide die entsprechenden Chloride, die äußerst hygroskopische Substanzen darstellen und identisch mit den bei der inneren Alkylierung der Chlorbasen entstehenden Salzen sind, z. B.

Daß es sich auch bei den Ringschlüssen der Chlorbasen mit tertiärem Stickstoff um Vierringe handelte, konnte durch die Identität der Jodide XIV bzw. XVI mit den Jodmethylaten der Basen XI bzw. XII bewiesen werden.

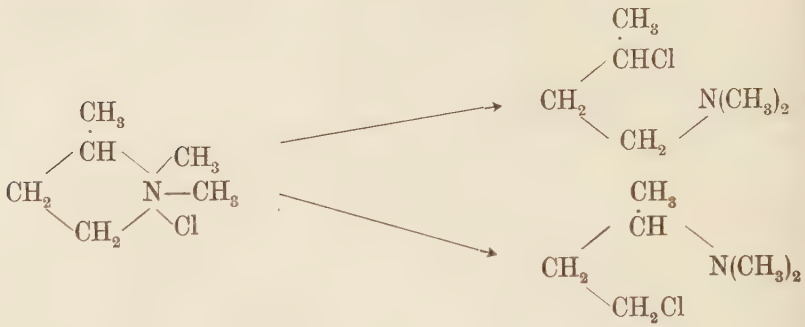
Die Salze der quartären Ringbasen sind leichter zu erhalten als die der tertiären und wurden daher den weiteren Untersuchungen, die sich hauptsächlich auf die Festigkeit solcher heterozyklischer Vierringe bezogen, zugrunde gelegt.

Werden die quartären Jodide der trockenen Destillation unterworfen, so beobachtet man ein eigenartiges Verhalten, für das eine ungezwungene Erklärung nicht gegeben werden kann: Diese Verbindungen spalten beim Erhitzen auf etwa 180° Äthylen ab, das wohl aus dem Ring stammt, und zwar liefern die Verbindungen XIII, XIV und XV pro Mol etwa 1 Mol Äthylen, die Verbindung XVI etwa $^1/_2$ Mol. Daß das Gas nicht von den am Stickstoff befindlichen Alkylradikalen herrührt, geht erstens daraus hervor, daß die Menge des Äthylens bei gleicher Ringstruktur unabhängig von den am Stickstoff sitzenden Alkylradikalen ist, ferner, daß im Rückstand, wenn auch nicht in quantitativer Ausbeute, die jodwasserstoffsauren Salze der Basen, die zur Synthese der Verbindungen gedient hatten (also Diäthylamin, Dimethylamin und Piperidin), isoliert werden konnten.

Anders sind die Erscheinungen, die man beim Erhitzen der quartären Chloride beobachtet. Nach dem Schmelzen liefern diese oberhalb bestimmter Temperaturen, die für jede Substanz charakteristisch sind, ein öliges, wasserunlösliches Destillat, dessen Identität mit den entsprechenden azyklischen Chlorbasen nachgewiesen werden konnte. Als Beispiel diene die Umwandlung des zyklischen Chlorids (XIVa) in die azyklische Chlorbase (IV)

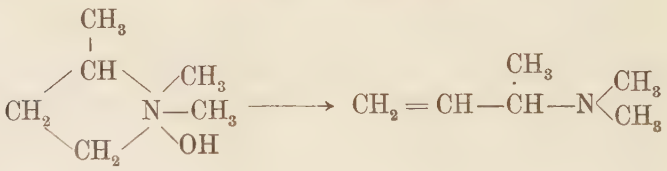
XIV a IV

Diese Reaktion führt glatt zu den Basen III, IV und V. Die Base VI konnte aus der Ringbase nur in geringer Ausbeute erhalten werden. Der Grund mag u. a. darin zu suchen sein, daß die Aufspaltung hier in zwei Richtungen erfolgen kann:



XVI a VI

Es wurden ferner die freien quartären Basen, die aus den Jodiden durch Schütteln mit Silberoxyd erhalten wurden, zur Untersuchung herangezogen. In der erwähnten Patentschrift[12]) findet sich hierüber die Angabe, daß die aus dem Jodid XIV erhaltene quartäre Base beim Eindampfen ihrer wäßrigen Lösung in eine ungesättigte, azyklische Base übergeht:

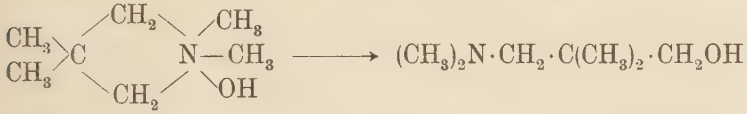


XVI b

Die genaue Prüfung ergab jedoch folgendes: Die wäßrige Lösung der Base (XVI b) liefert beim Eindampfen nicht die angeführte ungesättigte Base, sondern die der Ringbase entsprechende azyklische Alkoholbase. Bei den in gleicher Weise behandelten quartären Basen aus den Jodiden XIII u. XIV, bei denen die

[12]) l. c.

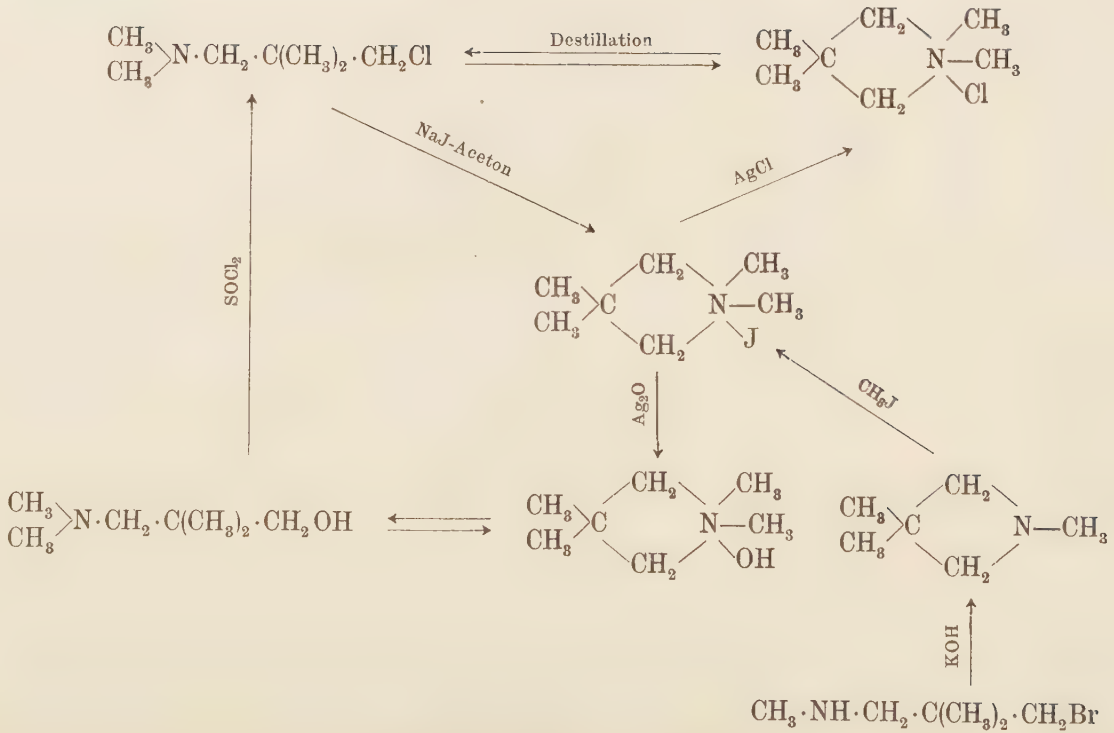
Bildung einer ungesättigten Verbindung von vornherein ausgeschlossen ist, da an dem zum Stickstoff β-ständigen C-Atom kein Wasserstoffatom mehr verfügbar ist, führt die Ringspaltung in gleichem Sinne zu den entsprechenden Alkoholbasen, z. B.



Ihr Verhalten entspricht also durchaus dem der quartären Chloride, nur tritt die Umwandlung in die azyklische Base hier bereits unter viel milderen Bedingungen ein.

Die Bildung sowohl wie die Sprengung der besprochenen Ringsysteme berechtigt zu der Annahme, daß es sich hier um ein Gleichgewicht zwischen zwei tautomeren Formen handelt. Die Lage des Gleichgewichts scheint bei den Halogenbasen sehr weit zugunsten der zyklischen Verbindungen, bei den Hydroxylverbindungen sehr weit zugunsten der offenen Basen zu liegen. Gäbe es ein für die zyklische wie für die azyklische Verbindung gleich günstiges Lösungsmittel, so würde sich jedesmal ein von der Temperatur abhängiges Gleichgewicht einstellen. Bei der Destillation wird die leichter flüchtige (offene) Form aus dem Gleichgewicht entfernt und somit eine völlige Umwandlung der zyklischen Form erreicht. Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung nimmt in der Reihenfolge OH, Cl, J zu.

Der ganze Reaktionszyklus läßt sich an einem Beispiel in folgender Tabelle leicht übersehen:


Destillation
NaJ-Aceton
AgCl
SOCl2
Ag2O
CH3J
KOH
CH3·NH·CH2·C(CH3)2·CH2Br

Praktischer Teil.

1-Chlor-2,2-dimethyl-3-diäthylaminopropan (III).

$$(C_2H_5)_2NCH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2Cl$$

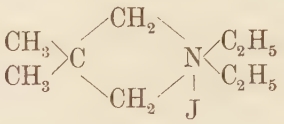
Zu einer Lösung von 40 g 2,2-Dimethyl-3-diäthylamino-propanol (1)[13] in 80 g Chloroform gibt man unter Eiskühlung allmählich 60 g Thionylchlorid in 60 g Chloroform hinzu. Die anfangs heftige Reaktion wird durch Erhitzen auf dem siedenden Wasserbade (6—8 Stunden) vervollständigt, wobei sich das Gemisch stark dunkel färbt. Hierauf wird im Vakuum das überschüssige Thionylchlorid sowie das Chloroform und das Schwefeldioxyd weitgehend abdestilliert, und das zurückbleibende dicke Öl in 100 ccm Wasser gelöst. Nach dem Neutralisieren der Lösung scheidet sich beim Versetzen mit 35 g Kaliumhydroxyd ein Öl ab, das mit Äther abgetrennt wird. Es siedet bei 81°/15 mm und bildet eine anfangs klare, nach kurzer Zeit sich trübende und Kristalle abscheidende Flüssigkeit. Die Ausbeute beträgt 90% d. Th.

Salzsaures Salz. Mit 10%iger Salzsäure neutralisiert und auf dem Wasserbade eingedampft bildet die Base ein salzsaures Salz, das aus Alkohol in schwach hygroskopischen, weißen Schuppen rein erhalten wird.

0,1887 g Sbst.: 0,2518 g AgCl (Carius)
0,1456 g Sbst.: 6,037 ccm n/10 $AgNO_3$ (K_2CrO_4 als Indikator)
$C_9H_{21}NCl_2$ (214,1): Ber.: Cl 33,13; Cl′ 16,56
Gef.: Cl 33,0 ; Cl′ 16,6

[13]) Dissertation Lesser, Berlin 1930, S. 27.

Diäthyl-(β, β-dimethyl-trimethylen)-ammoniumjodid (XIII).



Zu einer Lösung von 15 g Jodnatrium ($^1/_{10}$ Mol) in 150 g Aceton werden 18 g der Base III hinzugefügt und das sich binnen wenigen Minuten trübende Gemisch 7—8 Tage bei Zimmertemperatur beiseitegestellt. Dem abgeschiedenen Kristallgemisch läßt sich die Jodverbindung mit siedendem Alkohol entziehen, aus welchem sie beim Erkalten in weißen Schuppen auskristallisiert. Die Acetonlösung hinterläßt beim Eindunsten weitere Mengen der gleichen Jodverbindung. Ausbeute 25 g = 90 % d. Th. Schmelzpunkt nach dem Reinigen mit Alkohol 180° unter Zersetzung.

0,1424 g Sbst.: 0,2088 g CO_2; 0,0938 g H_2O
0,1328 g Sbst.: 6,4 ccm N (21°, 751 mm)
0,1535 g; 0,1434 g Sbst. verbr. 5,67; 5,32 ccm n/10 $AgNO_3$ (Volhard)

$C_9H_{20}NJ$: Ber.: C 40,14; H 7,49; N 5,21; J 47,17
Gef.: C 40,0 ; H 7,4 ; N 5,5 ; J 46,9
J 47,1

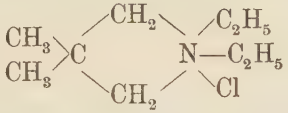
Trockene Destillation des Jodids XIII.

Die trockene Destillation des Jodids wurde in einem Fraktionierkolben von 20 ccm vorgenommen, in den von oben durch ein Glasrohr Kohlensäure geleitet wurde. Als Vorlage diente ein Gasometer von 4 l Inhalt, der mit 10 %iger Kalilauge beschickt war. 5 g des Jodids wurden, nachdem die Luft durch Kohlensäure aus dem Kolben vertrieben war, im Ölbad auf 180° erhitzt. Bei dieser Temperatur trat stürmische Zersetzung und Braunfärbung ein. Es entwichen 310 ccm eines Gases, das Bromwasser entfärbte und mit heller, rußender Flamme brannte. Durch Ein-

leiten in Brom unter Wasser konnte es in Äthylenbromid übergeführt werden, das sich durch den Siedepunkt als solches zu erkennen gab. 310 ccm Äthylen = 0,8 Mol (pro Mol Jodid).

Der tiefbraune, schmierige Kolbenrückstand ging beim Erwärmen mit 15 g Wasser teilweise in Lösung. Das Filtrat vom Ungelösten lieferte beim Eindampfen einen hygroskopischen, dunklen Kristallbrei, aus dem durch Ausziehen mit viel heißem Essiggester 1,5 g eines Jodids gewonnen werden konnten, das beim Versetzen mit Kalilauge stark nach Diäthylamin roch und den Schmelzpunkt von Diäthylammoniumjodid (168°) aufwies.

Diäthyl-(β, β-dimethyltrimethylen)-ammoniumchlorid.



a) Aus dem Diäthyl-(β, β-dimethyl-trimethylen)-ammoniumjodid.

Die Lösung von 5 g des quartären Jodids XIII in 20 g Wasser wird mit einer Anschwemmung von AgCl (hergestellt aus 3 g Silbernitrat) ca. 20 Minuten kräftig geschüttelt. Nachdem man von dem Niederschlag abfiltriert hat, wird die jodfreie Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Nachfolgendes Trocknen des restierenden Sirups bringt das Salz allmählich zur Kristallisation, es ist jedoch äußerst hygroskopisch.

b) Aus dem 1-Chlor-2,2-dimethyl-3-diäthyl-aminopropan.

Diese oben beschriebene, als klares Öl destillierende Base (III) trübt sich nach kurzer Zeit und scheidet bei weiterem Stehen farblose Kristalle ab, die eine starke Chlorionen-Reaktion geben. Bei ca. 14 tägigem Erwärmen auf 50° wird das Öl fest; es entsteht ein stark hygroskopisches Chlorid, das, wie der Schmelzpunkt und

der Mischschmelzpunkt des Goldsalzes ergab, mit der nach a) erhaltenen Substanz identisch ist.

Goldsalz: Beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Chloräthylates mit 10%iger Goldchloridlösung fällt ein gelber Niederschlag aus, der, aus heißem Wasser umkristallisiert, kleine quadratische Tafeln vom Smp. 143° bildet.

0,0460 g Sbst.: 0,0188 g Au
0,1337 g Sbst.: 0,0544 g Au
$C_9H_{20}NCl_4Au$ (481,2): Ber.: Au 40,98
Gef.: Au 40,9
Au 40,7

Platinsalz: Beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Chloräthylates mit Platinchloridlösung scheiden sich beim Stehenlassen gelbe Nadeln ab, die aus 96%igem Alkohol umkristallisiert werden können. Smp. 190°.

Spaltung des quartären Chlorids zur Chlorbase (III) durch Ringsprengung.

Eine wäßrige Lösung der Chlorids, hergestellt aus 7 g Jodid (XIII) durch Schütteln mit Silberchlorid, wird im Vakuum bis fast zur Trockne eingedampft. Die Substanz wird beim Erhitzen im Ölbad bei etwa 160° flüssig. Bei 190° erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute ein durch mitüberdestillierte Wassertropfen getrübtes Destillat, das nach dem Trocknen mit Calciumchlorid erneut destilliert einen Sdp. von 193° ergibt. Das halogenhaltige basische Öl gibt ein salzsaures Salz, das nach Schmelzpunkt und Chlorgehalt mit der Chlorbase III identisch ist.

0,0975 g Sbst.: 4,55 ccm N/10 $AgNO_3$ (Mohr)
$C_9H_{21}NCl_2$: Ber.: Cl′ 16,56
Gef.: Cl′ 16,6

Spaltung des Diäthyl-(β,β-dimethyl-trimethylen)-ammoniumhydroxyds zum 2,2-Dimethyl-3-diäthylamino-propanol (1).

Eine Lösung von 5 g Jodid (XIII) in 25 g Wasser wird mit frisch gefälltem Ag_2O (hergestellt aus 10 g Silbernitrat) geschüttelt,

bis die Reaktion auf ionisiertes Jod negativ ausfällt. Die filtrierte klare Lösung, die stark basisch reagiert, wird auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sich nach kurzer Zeit ein basisches Öl abscheidet (2,2 g). Dies wird in Äther aufgenommen und destilliert. Es siedet bei 104°/20 mm. Die Base ergibt beim Benzoylieren in nahezu quantitativer Ausbeute eine Benzoylverbindung, die nach Schmelzpunkt (131°) und Mischschmelzpunkt (131°) mit der Benzoylverbindung des 2,2-Dimethyl-3-diäthylaminopropanols (1) identisch ist.

1,3-Di-(diäthylamino)-2,2-dimethylpropan (VII).

$$(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$$

5 g Halogenbase III werden mit 5 g Diäthylamin und 10 ccm Alkohol im Bombenrohr mit etwas Kupferbronze 5 Stunden auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Salzsäure schwach angesäuert und auf dem Wasserbade eingeengt. Der zurückbleibende dunkle Sirup wird mit 5 g 50%iger Kalilauge versetzt und das ausgeschiedene Öl mit Äther abgetrennt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Kaliumkarbonat und Abdampfen des Äthers wird die zurückbleibende freie Base (4,5 g = 70% d. Th.) durch Destillation gereinigt.

Siedepunkt: 112°/16 mm

0,1309 g Sbst.: 14,6 ccm N (20°, 759 mm)

$C_{13}H_{30}N_2$ (214,3): Ber.: N 13,08

Gef.: N 13,0

1-Anilino-2,2-dimethyl-3-diäthylaminopropan (VIII).

$$(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot NHC_6H_5$$

10 g Chlorbase III (ca. $^1/_{20}$ Mol) werden mit 10 g Anilin (ca. $^1/_{10}$ Mol) 5 Stunden am Rückflußkühler im Ölbad auf 150° erhitzt.

Das dunkel gewordene Gemisch wird nach dem Erkalten mit dem gleichen Raumteil Wasser und dann mit 10 g 50%iger Kalilauge versetzt. Das sich ausscheidende Öl wird abgetrennt, die wäßrige Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt und dieser mit dem Öl vereinigt. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat und Verdunsten des Äthers wird das Öl im Vakuum destilliert. Nach einem Vorlauf von überschüssigen Anilin geht die Base bei 168°/14 mm als farbloses Öl über. Die Ausbeute beträgt 70% d. Th.

0,1041 g Sbst.: 0,2934 g CO_2; 0,1068 g H_2O
0,1614 g Sbst.: 16,75 ccm N (20°, ,756 mm)
$C_{15}H_{26}N_2$ (234,2): Ber.: C 76,85; H 11,19; N 11,96
Gef.: C 76,9 ; H 11,5 ; N 12,0

Die Salze der Base sind meist hygroskopisch.

Salpetersaures Salz: 1 g Base wird mit 10%iger Salpetersäure genau neutralisiert und eingedampft. Der bald durchkristallisierende Rückstand schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Aceton bei 122°. Das Salz nimmt mit der Zeit eine graugrüne, später violette Färbung an.

α,α-Dimethyl-β-diäthylamino-buttersäurenitril (IX).

$$(C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CN$$

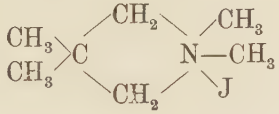
5 g 1-Chlor-2,2-dimethyl-3-diäthylamino-propan (III) werden mit 5 g Wasser und 3 g KCN 5 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Hierauf wird die wäßrige Flüssigkeit von dem überstehenden Öl im Scheidetrichter abgetrennt, zweimal mit 5 ccm Äther ausgeschüttelt, dieser mit Kaliumkarbonat getrocknet und verdampft. Die vereinigten Öle werden dann im Vakuum destilliert. Siedepunkt 108°/15 mm. Ausbeute 3,5 g = 88% d. Th.

0,1120 g Sbst.: 16,1 ccm N (23°, 763 mm)
$C_{10}H_{20}N_2$ (168,18): Ber.: N 16,66
Gef.: N 16,6

Salzsaures Salz: In eine mit absolutem Äther verdünnte Lösung des Nitrils wird trockenes HCl-Gas eingeleitet. Das sich anfangs schmierig abscheidende Öl erstarrt bald. Es ist leicht löslich in Aceton und Alkohol. Aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Äther sowie aus Essigester läßt es sich umkristallisieren und schmilzt bei 113—114°.

0,1194 g Sbst.: 5,84 ccm n/10 $AgNO_3$(K_2CrO_4 als Indikator)
$C_{10}H_{21}N_2Cl$ (204,7): Ber.: Cl′ 17,33
Gef.: Cl′ 17,4

Dimethyl-(β,β-dimethyltrimethylen)-ammoniumjodid (XIV).



a) Aus N-Methyl-β,β-dimethyl-trimethylenimin.

0,5 g N-Methyl-β,β-dimethyl-trimethylenimin (XI) werden in 5 g Essigester gelöst und mit 0,8 g Methyljodid versetzt. Alsbald fällt ein weißes Salz aus, das nach halbstündigem Stehen abgesaugt wird. Nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol schmilzt es bei 190° unter heftiger Zersetzung.

0,1305 g Sbst.: 5,40 ccm n/10 $AgNO_3$ (K_2CrO_4 als Indikator)
$C_7H_{16}NJ$ (241,1): Ber.: J 52,65
Gef.: J 52,5

b) Aus 1-Chlor-2,2-dimethyl-3-dimethyl-aminopropan[14]).

Zu einer Lösung von 5 g Jodnatrium ($^1/_{30}$ Mol) in 50 g Aceton fügt man 5 g 1-Chlor-2,2-dimethyl-3-dimethylaminopropan ($^1/_{30}$ Mol) und läßt 10 Tage vor Licht geschützt bei mäßiger Wärme (ca. 25°) stehen. Der während dieser Zeit entstandene Niederschlag wird abgesaugt. Er enthält neben reichlichen Mengen Kochsalz das in großen Tafeln kristallisierende Jodid, das durch Lösen in 50 g

[14]) Lesser, Dissertation Berlin 1930, S. 20.

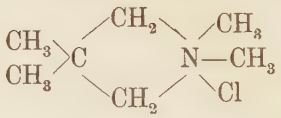
absolutem Alkohol vom Kochsalz abgetrennt wird und durch Umkristallisieren aus Alkohol oder viel Aceton gereinigt werden kann. Smp. 190° unter Zersetzung.

0,1280 g Sbst.: 0,1646 g CO_2; 0,0775 g H_2O
0,1368 g Sbst.: 5,68 ccm n/10 $AgNO_3$ (Volhard)
$C_7H_{16}NJ$ (241,1): Ber.: C 34,85; H 6,69; J 52,65
Gef.: C 35,1 ; H 6,8 ; J 52,7

Trockene Destillation des Jodids (XIV).

5 g des Jodids, in der gleichen Weise wie die Verbindung (XIII) der trockenen Destillation unterworfen, lieferten 330 ccm Äthylen, als Äthylenbromid identifiziert, und 0,7 g Dimethylammoniumjodid, das dem Kolbenrückstand (4,3 g) mit Essigester entzogen wurde und als solches durch den Schmelzpunkt (147°) und Geruch beim Versetzen mit Kalilauge erkannt wurde.

Dimethyl-(β,β-dimethyltrimethylen)-ammoniumchlorid.



a) Aus Dimethyl-(β,β-dimethyltrimethylen)-ammoniumjodid (XIV).

Eine Lösung von 2,2 g des Jodids wird mit einer Silberchloridaufschwemmung (hergestellt aus 2 g Silbernitrat) $^1/_2$ Stunde lang geschüttelt. Hierauf wird von dem Gemisch der Silberhalogenide abgesaugt und die jodfreie Lösung auf dem Wasserbade zur Sirupdicke eingedampft. Beim nachfolgenden scharfen Trocknen über P_2O_5 wird das Salz langsam kristallin. Es läßt sich, da es äußerst hygroskopisch ist, nicht umkristallisieren.

b) Aus 1-Chlor-2,2-dimethyl-3-dimethylamino-propan (IV).

Erwärmt man diese Base ca. 10 Tage auf etwa 50°, so wird die auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehende Ausscheidung von Kristallen quantitativ. Die auf diese Weise erhaltenen Kristalle werden auf der Nutsche mit wenig absolutem Äther gewaschen und im Exsikkator scharf getrocknet. Das weiße Schuppen bildende, äußerst hygroskopische Chlorid schmilzt bei 165—170° und wird beim Erkalten nicht wieder fest.

0,1493 g Sbst.: 10,02 ccm n/10 $AgNO^3$ (Volhard)
$C_7H_{16}NCl$ (149,7): Ber.: Cl 23,69
Gef.: Cl 23,8

Goldsalz: Die nach a) und b) erhaltenen Chloride liefern beim Versetzen der wäßrigen Lösung mit Goldchloridlösung in kleinen Tafeln kristallisierende Goldsalze, die sich aus heißem Wasser umkristallisieren lassen, bei 209° schmelzen und, wie der Mischschmelzpunkt ergab, miteinander identisch sind.

0,1284 g Sbst.: 0,0557 g Au
$C_7H_{16}NCl_4Au$ (453,2): Ber.: Au 43,52
Gef.: Au 43,4

Spaltung des quärtaren Chlorids zum 1-Chlor-2,2-dimethyl-3-dimethylaminopropan durch Ringsprengung.

Die nach obiger Methode aus 2,2 g Jodid erhaltene wäßrige Lösung des Chlormethylates wird nach dem Einengen auf dem Wasserbade in einem Fraktionierkolben mit niedrigem Ansatzrohr im Ölbad erhitzt. Nachdem die letzten Anteile des Wassers übergegangen sind, wird der feste Rückstand bei etwa 165° flüssig. Gleichzeitig beginnt die Flüssigkeit zu sieden, wobei 1,1 g eines wasserunlöslichen, basischen Öles erhalten werden, das organisch gebundenes, jedoch kein ionisiertes Chlor enthält. Das salzsaure Salz der Base schmilzt bei 127° und ist, wie der Mischschmelzpunkt ergibt, identisch mit dem salzsauren Salz des 1-Chlor-2,2-dimethyl-3-dimethylaminopropans.

Spaltung des Dimethyl-(β,β-dimethyl-trimethylen)-ammoniumhydroxyds zum 2,2-Dimethyl-3-dimethylamino-propylalkohol.

3 g Jodmethylat (XIV) werden mit Silberoxyd im Überschuß in 30 ccm Wasser einige Minuten geschüttelt, bis die Reaktion der Lösung auf ionisiertes Jod negativ verläuft. Die abfiltrierte Flüssigkeit wird nun in einem Fraktionierkolben eingedampft. Schon nach kurzer Zeit reagiert das Destillat basisch. Es hinterbleibt schließlich ein Öl, das zwischen 160 und 170° destilliert, und dessen salzsaures Salz (1,5 g) bei 137° schmilzt. Der Mischschmelzpunkt ergibt die Identität mit dem salzsauren Salz des 2,2-Dimethyl-3-dimethylaminopropylalkohols.

1-Brom-2,2-dimethyl-3-methylaminopropan (I).

$$CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2Br \cdot HBr$$

3 g β-Methylamino-α,α-dimethyl-propylalkohol[15]) werden mit Bromwasserstoff neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Das bromwasserstoffsaure Salz wird hierauf mit 15 g Bromwasserstoff-Eisessig im Bombenrohr 10 Stunden lang auf 165° erhitzt. Das stark dunkel gefärbte Reaktionsprodukt wird durch Erwärmen im Vakuum möglichst vollständig von überschüssigem Bromwasserstoff und Essigsäure befreit. Beim Erkalten erhält man einen kristallisierten braunschwarzen Rückstand, der nach dem Aufnehmen in Wasser durch Filtrieren mit Kohle und mehrmaliges Umkristallisieren aus absolutem Alkohol als farblose Nadeln vom Smp. 181° rein erhalten wird.

Die Ausbeute beträgt 70 % d. Th.

Aus den vereinigten Mutterlaugen des HBr-Salzes kann durch Eindampfen derselben und Abpressen des Kristallbreies auf Ton eine weitere Menge Reaktionsprodukt gewonnen werden.

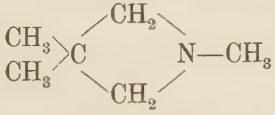
---

[15]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **65**, 388 [1932].

0,1310 g Sbst.: 0,0945 g AgBr (direkte Fällung)
0,1000 g Sbst.: 0,1436 g AgBr (Carius)
$C_6H_{14}NBr$: Ber.: Br′ 30,62; Br 61,25
Gef.: Br′ 30,7 ; Br 61,1

Beim Versetzen des Salzes mit Kalilauge scheidet sich die freie Base ab, die jedoch nicht beständig ist, sondern unter Ringschluß reagiert.

N-Methyl-β,β-dimethyl-trimethylenimin (XI).



5 g bromwasserstoffsaures 1-Brom-2,2-dimethyl-3-methyl-aminopropan (1 Mol) werden in 5 g Wasser gelöst und mit 5 g 50%iger Kalilauge ($2^1/_2$ Mol) versetzt. Das sich in zwei Schichten trennende Reaktionsgemisch, dessen obere zunächst aus der freien Brombase besteht, wird zwei Stunden lang auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Hierauf wird die obere Schicht, ein dünnflüssiges Öl, abgetrennt und aus einem Fraktionierkolben in eine eisgekühlte Vorlage destilliert; es geht zwischen 65 und 75° über. Abermalige Rektifikation ergibt für die stark widerlich-ammoniakalisch riechende Base einen Siedepunkt von 73—74°.

Ausbeute: 80% d. Th.

Mol. Gewichtsbestimmung (kryoskop.)

0,1160 g Sbst. in 15,38 g Benzol: $\Delta T = 0{,}390°$
0,1690 g „ „ 15,00 g „ $\Delta T = 0{,}575°$
$C_6H_{13}N$: Ber.: M.G. 99,1
Gef.: M.G. 100,7
100,5

Salzsaures Salz: Eine wäßrige Lösung von 0,5 g der Base wird mit 10%iger Salzsäure genau neutralisiert. Es hinterbleibt beim Eindampfen auf dem Wasserbade ein weißes Salz, das aus Aceton als stumpfe, hygroskopische Nadeln vom Smp. 150° rein erhalten wird.

3,401 mg Sbst.: 6,610 mg CO_2; 3,140 mg H_2O
0,1570 g Sbst.: 13,4 ccm N (16°, 766 mm)
0,1052 g Sbst.: 7,73 ccm n/10 $AgNO_3$ (Mohr)
$C_6H_{14}NCl$ (135,6): Ber.: C 53,10; H 10,41; N 10,33; Cl 26,15
Gef.: C 53,0 ; H 10,3 ; N 10,2 ; Cl 26,1

Bromwasserstoffsaures Salz: Das auf analoge Weise hergestellte bromwasserstoffsaure Salz, das gleichfalls in Nadeln (aus Aceton) erhalten wird und schwach hygroskopisch ist, schmilzt bei 164—165°.

4,792 mg Sbst.: 7,070 mg CO_2; 3,400 mg H_2O
0,1202 g Sbst.: 7,8 ccm N (18°, 767mm)
$C_6H_{14}NBr$ (180,0): Ber.: C 39,99; H 7,84; N 7,78
Gef.: C 40,2 ; H 7,9 ; N 7,7

1-Chlor-2,2-dimethyl-3-piperidinopropan (V).

$C_5H_{10}N \cdot CH_2C(CH_3)_2 \cdot CH_2Cl$

Eine Mischung aus 5 g 2,2-Dimethyl-3-piperidinopropanol (1) (= $^1/_{35}$ Mol)[16]) mit 5 g Chloroform wird unter Eiskühlung mit einer Lösung von 10 g Thionylchlorid (= $^1/_{12}$ Mol) in 10 g Chloroform tropfenweise versetzt. Die anfangs heftige Reaktion wird nach Zugabe des gesamten Thionylchlorids durch fünfstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade beendet. Nach Entfernung des Chloroforms und des überschüssigen Thionylchlorids wird der Rückstand fest. Er stellt das salzsaure Salz der Chlorbase dar und bildet nach dem mehrmaligen Umkristallisieren aus Alkohol abgestumpfte Nadeln vom Smp. 163°.

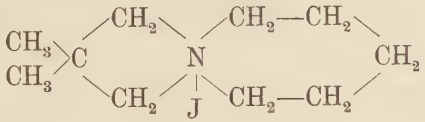
0,0968 g Sbst.: 0,1876 g CO_2; 0,0821 g H_2O
0,1382 g Sbst.: 5,99 ccm n/10 $AgNO_3$ (Mohr)
0,1202 g Sbst.: 0,1515 g AgCl (Carius)
$C_{10}H_{21}NCl_2$ (226,1): Ber.: C 53,02; H 9,36; Cl' 15,68; Cl 31,36
Gef.: C 52,9 ; H 9,5 ; Cl' 15,4 ; Cl 31,2

[16]) Dissertation Lesser, Berlin 1930, S. 33.

Beim Versetzen der Lösung des Salzes mit 50%iger Kalilauge scheidet sich die freie Base als farbloses Öl ab. Die wäßrige alkalische Lösung wird mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Kaliumkarbonat getrocknet. Die nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibende Piperidino-chlorbase siedet bei 115°/25 mm.

Macht man die Base aus dem nach dem Abdestillieren des Chloroforms erhaltenen rohen Salz sofort frei, so ist die ätherische Lösung der Base intensiv grün gefärbt.

(N-β,β-Dimethyl-trimethylen)-piperidiniumjodid (XV).



5,5 g 1-Chlor-2,2-dimethyl-3-piperidinopropan werden mit einer Lösung von 4 g Natriumjodid in 40 g Aceton 8 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die entstandene Ausscheidung, ein Gemisch von Kochsalz und quartärem Jodid, wird abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol heiß ausgezogen. Die abfiltrierte Flüssigkeit wird eingedampft, wobei ein weißes Salz hinterbleibt, das sich in Alkohol leicht löst und aus Isopropylalkohol oder Äthylalkohol als kurze, weiße Nadeln rein erhalten wird.

Das Filtrat vom Salzgemisch wird eingedampft und der Rückstand mit Äther ausgezogen, um die geringe Menge der überschüssigen Chlorbase zu entfernen. Das vom Äther ungelöste quartäre Jodid ist mit dem oben beschriebenen identisch und schmilzt bei 190° unter heftiger Zersetzung.

0,1053 g Sbst.: 0,1640 g CO_2; 0,0692 g H_2O

0,1579 g Sbst. verbr. 5,60 ccm n/10 $AgNO_3$ (Volhard)

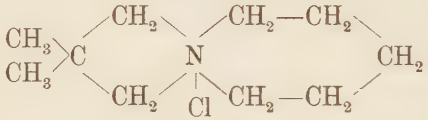
$C_{10}H_{20}NJ$ (281,1): Ber.: C 42,69; H 7,17; J 45,14

Gef.: C 42,5 ; H 7,4 ; J 45,0

Trockene Destillation des Jodids (XV).

Erhitzt man das Jodid in gleicher Weise wie für die Verbindung XIII beschrieben, so erhält man aus 5 g 290 ccm Äthylen = 0,8 Mol pro Mol Jodid. Im Rückstand (4,2 g) konnten 2 g als jodwasserstoffsaures Piperidin nachgewiesen werden. Dies geschah hier, da das jodwasserstoffsaure Piperidin keinen scharfen Schmelzpunkt besitzt, in der Weise, daß der wäßrige Auszug mit Alkali versetzt und destilliert wurde, bis das Destillat nicht mehr basisch reagierte. Dies lieferte 1,1 g salzsaures = 2,0 g jodwasserstoffsaures Piperidin.

(N-β,β-Dimethyl-trimethylen)-piperidiniumchlorid.



5 g (N-β,β-Dimethyl-trimethylen)-piperidiniumjodid (XV) werden mit einer Aufschwämmung von AgCl (hergestellt aus 3,5 g Silbernitrat) in 50 g Wasser geschüttelt, bis die Lösung keine Jodionen mehr enthält. Die von AgCl und AgJ abfiltrierte Lösung wird nun zur Trockne eingedampft. Es hinterbleibt ein hygroskopisches, weißes Salz (2,7 g), das nach dem Umkristallisieren aus Aceton feine weiße Nadeln bildet, die zwischen 155° und 160° flüssig werden und beim Erkalten nicht wieder erstarren.

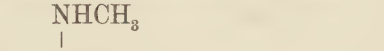
0,1642 g Sbst. verbr. 8,71 ccm n/10 $AgNO_3$ (Mohr)
$C_{10}H_{20}NCl$ (189,6): Ber.: Cl 18,70
Gef.: Cl 18,8

Aufspaltung in das 1-Chlor-2,2-dimethyl-3-piperidinopropan unter Ringsprengung.

1,5 g des Chlorids werden in einem Claisenkolben im Ölbad erhitzt. Bei ca. 160° Ölbadtemperatur schmilzt das Salz und wird beim Erkalten nicht wieder fest. Im Vakuum destilliert die Flüssigkeit bei 100°/20 mm und ergibt 1,2 g wasserunlösliches

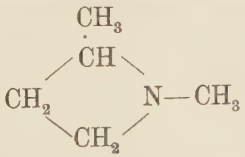
basisches Destillat. Das salzsaure Salz dieses Öles schmilzt bei 163°. Der Mischschmelzpunkt ergibt die Identität mit dem salzsauren Salz des 1-Chlor-2,2-dimethyl-3-piperidinopropans (V).

3-Methylamino-1-brombutan (II).



3 g 3-Methylaminobutanol(1)[17]) vom Sdp. 74—77°/10 mm werden mit wäßrigem Bromwasserstoff neutralisiert und auf dem Wasserbade möglichst weitgehend eingeengt. Es hinterbleibt ein brauner Syrup, der in einem Bombenrohr mit 15 g Bromwasserstoff-Eisessig 10 Stunden lang auf 160° erhitzt wird. Von dem stark dunkel gefärbten Reaktionsprodukt wird der Eisessig und der Bromwasserstoff abdestilliert. Beim Versetzen des restierenden Sirups mit 50%iger Kalilauge scheidet sich ein braunes Öl ab, das mit Äther abgetrennt wird. Man erhält so ein halogenhaltiges Öl, das ein Gemisch von 3-Methylaminobutanol(1) und 3-Methylamino-1-brombutan darstellt.

N-Methyl-α-methyl-trimethylenimin (XII).



Das durch Bromierung von 15 g 3-Methylaminobutanol (1) erhaltene Basengemisch wird mit 12,5 g 50%iger Kalilauge 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die obere basische Schicht abgetrennt und aus einem Fraktionierkölbchen destilliert. Bei 64—65° geht eine basische, leicht bewegliche farblose Flüssigkeit (4 g) über, die stark basisch-ammoniakalisch riecht und leicht flüchtig ist. Das im Kolben zurückbleibende Öl gab sich durch den Siedepunkt als unveränderte Alkoholbase zu erkennen.

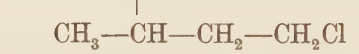
[17]) Nach einer Privatmitteilung.

Das Destillat, das das N-Methyl-α-methyltrimethylenimin darstellt, bildet mit den üblichen Mineralsäuren nur hygroskopische Salze.

Goldsalz des Hydrochlorids: Eine wäßrige Lösung des salzsauren Salzes wird mit 10% iger Goldchloridlösung versetzt und das sich abscheidende goldgelbe Salz abfiltriert. Es läßt sich aus heißem Wasser umkristallisieren und bildet kleine rechteckige Säulen vom Smp. 208°.

5,148 mg Sbst.: 2,394 mg Au
$C_5H_{12}NCl_4Au$: (425,2): Ber.: Au 46,38
Gef.: Au 46,5

3-Dimethylamino-1-chlorbutan (VI).



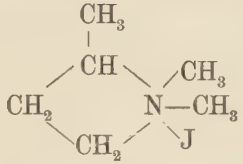
Eine Mischung von 5 g 3-Dimethylaminobutanol (1)[18]) vom Siedepunkt 72—73°/12 mm mit 10 g Chloroform wird tropfenweise mit einer Lösung von 10 g Thionylchlorid in 20 g Chloroform vorsichtig unter Eiskühlung versetzt. Die anfangs heftige Reaktion läßt allmählich nach und wird dann durch zweistündiges Erhitzen am Rückflußkühler vervollständigt. Hierauf wird das Chloroform und das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abgedunstet und der restierende dunkle Sirup mit 20 ccm Wasser ausgekocht und filtriert. Die wäßrige Lösung, die stark dunkel gefärbt ist, wird mit 5 g 50% iger Kalilauge versetzt, ausgeäthert, und das nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers hinterbleibende Öl im Vakuum destilliert. Sdp. 55°/14 mm.

Jodmethylat: Eine Lösung von 1 g der Chlorbase (in 10 g Essigester wird mit 1,7 g Methyljodid versetzt. Unter Erwärmung entsteht nach wenigen Sekunden ein weißer Niederschlag, der nach einstündigem Stehen abgesaugt wird. Das Jodmethylat löst sich leicht in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton und kann aus Isopropylalkohol in farblosen Kristallen vom Smp. 188° rein erhalten werden.

[18]) Nach einer Privatmitteilung.

0,1332 g Sbst.: 5,9 ccm N (22°/755 mm)
0,1242 g Sbst.: 4,50 ccm n/10 $AgNO_3$ (Mohr)
$C_7H_{17}NClJ$ (277,5): Ber.: N 5,05; J 45,73
Gef.: N 5,1 ; J 46,0

Dimethyl-(α-methyl-trimethylen)-ammoniumjodid (XVI).



a) Aus 3-Dimethylamino-1-chlorbutan.

5 g 3-Dimethylamino-1-chlorbutan (VI) werden zu einer Lösung von 5 g Jodnatrium in 40 g Aceton gegeben und 2 Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit ist die Ausscheidung von Kochsalz und Jodmethylat beendigt. Der Niederschlag wird mit wenig Aceton gewaschen und dreimal mit 20 ccm Aceton ausgekocht, wobei das Jodid in Lösung geht, während das Kochsalz zurückbleibt. Die Acetonlösung wird eingedampft und der Rückstand mehrmals aus absol. Alkohol umkristallisiert. Das so erhaltene weiße Salz schmilzt unter stürmischer Zersetzung zwischen 186 und 190°. Die genaue Zersetzungstemperatur ist abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens.

4,668 mg Sbst.: 5,385 mg CO_2; 2,600 mg H_2O
$C_6H_{14}NJ$ (227,0): Ber.: C 31,71; H 6,22
Gef.: C 31,5 ; H 6,2

b) Aus dem N-Methyl-α-methyltrimethylenimin.

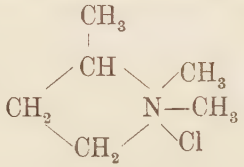
Eine Lösung von 0,5 g N-Methyl-α-methyl-trimethylenimin in 10 ccm Essigester wird mit 0,5 g Methyljodid versetzt. Das sich erwärmende Gemisch, aus dem das Jodmethylat sich sofort abscheidet, wird $^1/_2$ Stunde lang in Eis gestellt, das Salz darauf abgesaugt und mit wenig Aceton gewaschen. Aus Alkohol umkristallisiert schmilzt es bei 187—188° unter Zersetzung.

4,722 mg Sbst.: 5,480 mg CO_2; 2,640 mg H_2O
0,1050 g Sbst.: 4,63 ccm n/10 $AgNO_3$ (Mohr)
$C_6H_{14}NJ$ (227,8): Ber.: C 31,71; H 6,22; J 55,90
Gef.: C 31,7; H 6,3; J 56,0

Trockene Destillation des Jodids (XVI).

Erhitzt man das Jodid in gleicher Weise wie oben (für das Jodid XIII) beschrieben, so erhält man aus 5 g Substanz 140 ccm Äthylen = 0,35 Mol Äthylen oder 0,7 Mol Methylen pro Mol Jodid. Aus dem Rückstand konnten in der angegebenen Weise 0,5 g Dimethylammoniumjodid isoliert werden.

Dimethyl-(α-methyl-trimethylen)-ammoniumchlorid.



a) Aus 3-Dimethylamino-1-chlorbutan.

Erwärmt man diese Base etwa 8 Tage lang auf 40—50°, so verwandelt sie sich durch innere Alkylierung in das Dimethyl-(α-methyl-trimethylen)-ammoniumchlorid, das ein äußerst hygroskopisches Salz darstellt.

Goldsalz: Die wäßrige Lösung des Salzes gibt beim Versetzen mit Goldchloridlösung ein gelbes, schwer lösliches Goldsalz, das sich aus viel heißem Wasser umkristallisieren läßt und bei 228° unter Zersetzung schmilzt.

6,422 mg Sbst.: 2,884 mg Au
$C_6H_{14}NCl_4$ Au: Ber.: Au 44,90
Gef.: Au 44,9

b) Aus Dimethyl-(α-methyl-trimethylen)-ammoniumjodid (XVI).

Eine Lösung von 5 g des Jodmethylats in 10 ccm Wasser wird mit einer Anschwemmung von AgCl (hergestellt aus 6 g

$AgNO_3$) ca. 1 Stunde bis zum Verschwinden der Jodionen geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren der Silberhalogenide wird die wäßrige Lösung im Vakuum eingedampft und der restierende Sirup im evak. Exsikkator getrocknet. Es hinterbleibt ein äußerst hygroskopisches Chlorid, dessen Goldsalz, wie der Mischschmelzpunkt ergab, mit dem unter a) beschriebenen identisch ist.

Aufspaltung des Dimethyl-(α-methyl-trimethylen)-ammoniumchlorids in das 3-Dimethylamino-1-chlorbutan durch Ringsprengung.

Eine nach vorstehenden Angaben durch Schütteln von 5 g des Jodmethylates mit Silberchlorid erhaltene wäßrige Lösung des quartären Chlorids wird im Vakuum eingedampft. Nachdem das Salz nahezu fest geworden ist, wird unter normalem Druck die Temperatur langsam auf 180-200° gesteigert. Hierbei geht allmählich ein anfangs noch durch Wasser getrübtes Destillat über, das mit Äther ausgeschüttelt wird. Nach dem Trocknen und Verdunsten desselben hinterbleiben 0,5 g halogenhaltige Base, die mit Jodnatrium in Aceton in das Jodmethylat XIV übergeführt werden kann.

Die geringe Menge des zur Verfügung stehenden Materials gestattete es nicht, zwischen den beiden möglichen Formeln[19]) zu entscheiden, doch dürfte es sich in der Hauptsache um die Base XII handeln.

Überführung des Dimethyl-(α-methyl-trimethylen)-ammoniumhydroxyds in das 3-Dimethylamino-butanol (1) durch Ringsprengung.

Eine Lösung von 8 g Jodid (XVI) in 50 g Wasser wird mit einer Silberoxydanschwemmung (hergestellt aus 9 g $AgNO_3$) ca. 10 Minuten geschüttelt. Hierauf wird das halogenfreie Filtrat vom Ag_2O- und AgJ-Niederschlag auf dem Wasserbade zur Hälfte eingedampft und so lange mit Wasserdampf destilliert, bis das

[19]) Siehe Theoret. Teil.

Destillat nicht mehr basisch reagiert. Dies wird hierauf mit n-Salzsäure neutralisiert, weitgehend eingeengt, mit 10 g 50%iger Kalilauge versetzt und mit K_2CO_3 ausgesalzen. Das abgeschiedene Öl wird mit Äther abgetrennt und destilliert. So erhält man 2,6 g einer bei 168—175° siedenden Base (bei etwa 95° ergab sich ein sehr geringer Verlauf). Die Benzoylverbindung ergibt durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (170—171°) dieser die Identität der Base mit dem 3-Dimethylaminobutanol (1).

Die vorliegende Arbeit wurde im Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. C. Mannich ausgeführt.

Es sei mir daher gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für die stete, wohlwollende Förderung meiner wissenschaftlichen Ausbildung und die mir bei meiner Arbeit in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 26. September 1906 wurde ich, Günther Baumgarten, als Sohn des Oberlehrers Dr. Bruno Baumgarten in Magdeburg geboren. Von Ostern 1916 bis Ostern 1917 besuchte ich das König-Wilhelm-Gymnasium in Magdeburg und dann nach dem Tode meiner Eltern das Realgymnasium der Staatl. Waisen- und Schulanstalt zu Bunzlau. Ostern 1925 bestand ich hier die Reifeprüfung und wandte mich dem Apothekerberufe zu. Ostern 1930 bestand ich in Berlin das Pharmazeutische Staatsexamen und am 15. April 1931 das Chemische Verbandsexamen. Hierauf begann ich die vorliegende Promotionsarbeit, die ich im Herbst 1932 beendete.